

403321

403321

PATENTE DE INVENCION

PC 1134.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE  
OXICLORACION DE HIDROCARBUROS ETILENICOS.-

*Solicitante* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6, rue  
Piccini, 75-Paris 16e, Francia.-

Int. Cl. <sup>2</sup> : <i>BO11/C07C</i>

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores destinados a la oxiclорación en lecho fluido o móvil de los hidrocarburos etilénicos, y más particularmente del etileno con vistas a la obtención de un rendimiento elevado en 1,2-di-

5.



cloroetano y un grado muy bajo de combustión.

Se conoce la importancia de la oxiclорación de los hidrocarburos etilénicos y más especialmente del etileno en la obtención de diversos derivados clorados de los cuales el mas importante es el 1,2-dicloroetano utilizado como fuente de cloruro de vinilo, la cual es la base para la fabricación de numerosas materias plásticas.

Se sabe que los catalizadores destinados a ser empleados en las operaciones de oxiclорación de hidrocarburos derivan de los catalizadores bien conocidos de Deacon destinados a favorecer la reacción del gas clorhídrico sobre gases que contienen oxígeno molecular con vistas a la obtención de cloro. Aunque se han recomendado fórmulas diferentes de catalizadores del tipo Deacon en las cuales se menciona frecuentemente el cobre como principal elemento activo y casi siempre en forma de cloruro; en estas fórmulas se encuentran igualmente mencionados diferentes aditivos destinados a aumentar la estabilidad en caliente de los catalizadores y su actividad; estos aditivos son extremadamente diversos y comprenden un gran número de metales tales como los metales alcalinos y alcalino-térreos, el magnesio, el berilio, el cromo, el cobalto, el níquel, el manganeso, el vanadio, el estaño, el hierro, el bismuto, el antimonio, el uranio, el escandio y los diferentes metales de las tierras raras; estos diferentes elementos se disponen sobre soportes no menos diversos en las fórmulas en las cuales entran y frecuentemente óxidos, principalmente los de aluminio, de silicio y de magnesio, estos diferentes óxidos se encuentran por otra parte frecuentemente en estado de asociaciones o de combinaciones natu-



rales como la piedra pómez, las arcillas y las bauxitas.

- Estos diferentes catalizadores permiten obtener un gran número de hidrocarburos clorados cuando se añaden a la mezcla gaseosa que contiene el gas clorhídrico y el oxígeno, diferentes hidrocarburos como aceptores de cloro; sin embargo, es evidente que según los resultados buscados y los hidrocarburos a clorar, no es solamente necesario actuar sobre la composición de los gases y las condiciones de reacción sino que hay que actuar igualmente sobre la naturaleza de los catalizadores empleados; finalmente, no es menos evidente que estos catalizadores deben permitir evitar lo mejor posible la degradación por oxidación de los hidrocarburos a tratar así como su transformación en productos halogenados complejos pesados difícilmente utilizables.

- En lo que se refiere mas particularmente a la oxiclорación de los hidrocarburos etilénicos y más particularmente aún a la oxiclорación selectiva del etileno en 1,2-dicloroetano con los mejores rendimientos, es bien conocido que es ventajoso operar a bajas temperaturas y por tanto buscar y delimitar de forma precisa un conjunto de fórmulas suficientemente activas a estas temperaturas que prácticamente deben ser inferiores a 300°C y preferentemente inferiores a 250°C.

- Con este último objeto se han recomendado catalizadores que comprenden además de cobre, metales de las tierras raras y metales alcalinos, estos últimos destinados a disminuir la volatilidad del cobre, los soportes empleados pueden ser cualesquiera y mas particularmente la sílice activa porosa.

403321



- Sin embargo, los resultados alcanzados por el empleo de estas fórmulas generales pueden mejorarse fuertemente y con este objeto la solicitante, en una solicitud de patente precedente, depositada el 13 de octubre de 1969 bajo el nº PV 69.34.962 y titulada "Catalizadores destinados a la oxiclорación de hidrocarburos etilénicos", ha mostrado que la adición al cobre de ciertos metales de las tierras raras permite acrecentar a baja temperatura el rendimiento de la oxiclорación selectiva del etileno en 1,2-dicloroetano y llevarle a un valor conveniente previendo que el soporte este constituido por alúmina de superficie específica suficiente para ser activa a estas bajas temperaturas que no se pueden sobrepasar sin disminuir esta selectividad y previendo que el catalizador esté desprovisto de compuestos alcalinos, los cuales tienen tendencia a disminuir la actividad de los catalizadores sin beneficio desde el punto de vista de la estabilidad del cobre en el catalizador.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Nuevas investigaciones de la solicitante, al mismo tiempo que han confirmado los puntos precedentes referentes a la necesidad de emplear alúmina activa y la de suprimir los compuestos alcalinos, han permitido la puesta a punto de catalizadores de oxiclорación selectiva de hidrocarburos etilénicos que funcionan a baja temperatura en los que la adición al cobre de magnesio, en forma de su cloruro preferentemente, estando constituidos los soportes por alúmina activa, permite la obtención de grados de combustión particularmente bajos en marcha industrial; la adición de magnesio a los catalizadores de oxidación del gas clorhídrico se encuentra constan-
- 20.
  - 25.
  - 30.

403321

- 5 -



- temente recomendada entre otros desde hace mucho tiempo sin que se hayan propuesto fórmulas particularmente definidas en función de las condiciones operatorias y de los resultados a alcanzar cuando estos catalizadores son utilizados para la oxiclорación selectiva de los hidrocarburos etilénicos; estas nuevas investigaciones de la solicitante han puesto en evidencia que un óptimo de resultados puede alcanzarse en lo que se refiere al rendimiento, la selectividad y el bajo grado de combustión por el empleo de catalizadores cuyo soporte esté constituido por alúmina suficientemente activa como para que las reacciones de oxiclорación puedan producirse a las bajas temperaturas que es necesario observar para salvaguardar la selectividad, y en las que la parte catalíticamente activa está constituida por compuestos de cobre y de magnesio, preferentemente en forma de sus cloruros, estando comprendidas las cantidades de estos compuestos y la relación en número de átomos de magnesio al cobre entre límites precisos.
5. Evidentemente la superficie específica de la alúmina activa a emplear como soporte, así como las cantidades de cobre y de magnesio que deben estar presentes sobre este soporte, son a determinar conjuntamente según las condiciones operatorias generales; sin embargo, con el fin de que los resultados esperados se obtengan, la superficie específica de la alúmina activa debe estar comprendida entre 180 y 380 m<sup>2</sup>/g, la cantidad en peso de cobre presente en el catalizador varía entre 3 y 10 % del peso del catalizador terminado y la relación en átomos Mg/Cu varía de 0,2 a 0,8, correspondiendo la cantidad de cobre al caso
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en que el cobre y el magnesio estén presentes en el catalizador en forma de cloruro cúprico y cloruro de magnesio.

5. Aunque pueden emplearse diversos procedimientos para obtener los catalizadores según la presente invención, el procedimiento preferido es la impregnación de los soportes de alúmina activa en uno o en varios tiempos por soluciones separadas o mezcladas de cloruro de cobre y de cloruro de magnesio o de compuestos de estos metales que pueden dar los cloruros en el transcurso de las operaciones de oxiclорación.

10. En los ejemplos que siguen se dan los resultados obtenidos en el laboratorio y en planta piloto para diversos catalizadores que entran en los límites precedentemente indicados y para algunos catalizadores fuera de estos límites con el fin de mostrar claramente la existencia de una zona de resultados óptimos, el gas sometido a la oxiclорación es el etileno. Como consecuencia del gran número de parámetros en presencia apenas es posible dar resultados para composiciones diversas de los gases reaccionales y para condiciones diversas de caudal y de presión; únicamente la temperatura, cuyas variaciones aportan cambios rápidos en los resultados obtenidos, se ha conservado variable en algunos ensayos. Todos los ensayos de laboratorio se han efectuado en lecho fluido en un reactor de 20 mm de diámetro que contiene 25 cm<sup>3</sup> de catalizador y que es alimentado a la presión atmosférica por una mezcla gaseosa de aire, de gas clorhídrico y de etileno donde la relación  $HCl/C_2H_4 = 2,25$  y la relación  $O_2/C_2H_4 = 0,7$ ,  
15. la velocidad de mezcla gaseosa es de 10 cm/s y el tiempo  
20.  
25.  
30.



5. de contacto de 1 s; estos resultados de laboratorio se han verificado en planta piloto en un reactor de 600 mm de diámetro que funciona a la presión atmosférica, siendo la relación  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$  igual a 2 y la relación  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 0,62$  con un tiempo de contacto del orden de 10 s.

#### EJEMPLO 1

10. Este ejemplo se refiere a diversos catalizadores con contenido en cobre variable y que contienen una cantidad de magnesio constante con relación al cobre, esta relación atómica  $\text{Mg}/\text{Cu}$  está fijada al valor medio de 0,4 y resulta de otras series de ensayos.

15. Todos estos catalizadores se han obtenido a partir del mismo soporte que es una alúmina activa en forma de microsferas de diámetros comprendidos entre 20 y 125  $\mu\text{m}$  y de 365  $\text{m}^2/\text{g}$  de superficie específica: estos catalizadores se preparan por impregnación del soporte por soluciones de cloruro cúprico y de cloruro de magnesio en cantidades y de concentraciones deseadas para obtener tras secado las concentraciones deseadas en elementos activos.

20. Estos diferentes catalizadores se utilizan para la oxiclорación del etileno a 235°C según las condiciones precedentemente indicadas.

25. Las características del catalizador y los resultados obtenidos están dados en la tabla I siguiente donde  $X_G$  expresa el grado global de transformación del etileno y  $X_{\text{CO}_2}$  el grado de combustión del etileno.



TABLA I

	% en peso de Cu en los catalizadores (Relación $\frac{Mg}{Cu} = 0,4$ soporte alú- mina activa 365 m <sup>2</sup> /g)	X <sub>G</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>
5.	2,5	35	0,02
	3	45	0,05
	4,3	52	0,10
10.	5	58	0,15
	6	65	0,2
	6,9	73	0,2
15.	9,5	75	0,25
	11	76	0,35

20. Este ejemplo muestra claramente que por debajo del 3 % en peso de cobre X<sub>G</sub> es demasiado pequeño para obtener una actividad suficiente y que es inútil sobrepasar 10 % en peso de cobre puesto que X<sub>G</sub> no aumenta prácticamente ya mientras que la combustión comienza a crecer.

#### EJEMPLO 2

25. Este ejemplo se refiere a diversos catalizadores obtenidos de manera general análoga a la indicada para los catalizadores precedentes y sobre el mismo soporte. Aquí el % en peso de cobre se ha fijado en 7 y la relación Mg/Cu ha variado con el fin de determinar la zona de las proporciones convenientes. Los ensayos de oxiclорación de etileno se han

30.



efectuado a temperaturas de 220 a 235°C.

La tabla II siguiente indica las características de los catalizadores y los resultados obtenidos:

TABLA II

5.

10.

15.

Relación $\frac{Mg}{Cu}$ en los catalizadores (% en peso de Cu = 7, soporte alumina activa 365 m <sup>2</sup> /g)	Temperaturas °C	X <sub>G</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>
0	235	70	0,6
	220	57	0,2
0,24	235	73,2	0,4
	220	59	0,1
0,42	235	73	0,2
	220	58,5	0,02
0,69	235	72	0,3
	220	51	0,03
0,90	235	64	0,45
	220	45	0,05

20.

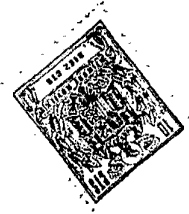
Estos ensayos muestran claramente la utilidad del magnesio pero igualmente que una proporción demasiado elevada con relación al cobre tiene por consecuencia una disminución de la actividad y un aumento del grado de combustión, el intervalo aceptable está comprendido entre 0,2 y 0,8.

25.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se refiere a diversos catalizadores donde las cantidades de cobre y de magnesio son las mismas y que se obtienen de forma general precedentemente indicada pero para los cuales los soportes de alumina activa tie-

30.



nen diferentes superficies específicas.

La tabla III siguiente indica las características de los catalizadores y los resultados obtenidos en la oxidación del etileno a la temperatura de 235°C:

5.

TABLA III

	Superficie del soporte del catalizador en m <sup>2</sup> /g (% en peso de cobre 5,6 relación $\frac{Mg}{Cu}$ % 0,37)	X <sub>G</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>
10.	100	16	0
	180	47,5	0,1
	200	55	0,15
	300	61	0,2
15.	380	63	0,30

Esta tabla muestra claramente que por debajo del 180 m<sup>2</sup>/g la actividad se vuelve demasiado pequeña pero que en los alrededores de 380 m<sup>2</sup>/g la combustión tiene tendencia a aumentar demasiado, sin ganancia compensadora desde el punto de vista de la actividad.

20.

EJEMPLO 4

Estos ensayos en planta piloto, cuyas condiciones se han indicado precedentemente, muestran las cualidades de dos catalizadores según la presente invención que funcionan en condiciones óptimas industriales, como consecuencia de la comparación hecha con un catalizador testigo que no contiene más que cobre: estos catalizadores se han obtenido igualmente por impregnación por medio de soluciones de los cloruros de los metales.

25.

30.



La tabla IV siguiente indica las características de los catalizadores y los resultados obtenidos según las condiciones de los ensayos precedentemente indicados.

TABLA IV

5.

CATALIZADORES	Temperaturas °C	X <sub>G</sub>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub>
Alúmina activa 350 m <sup>2</sup> /g 7 % Cu $\frac{Mg}{Cu} = 0,35$	220	99,8	3
10. Alúmina activa 180 m <sup>2</sup> /g 6 % Cu $\frac{Mg}{Cu} = 0,35$	230	99	2,5
Alúmina activa 350 m <sup>2</sup> /g 10 % Cu	230	99,5	6

15.

Estos resultados muestran los mejores resultados obtenidos con catalizadores que contienen magnesio en lo que se refiere al grado de combustión. Es de hacer notar que en estos ensayos pilotos donde el tiempo de contacto es esencialmente 10 veces mayor que en los ensayos de laboratorio los grados de combustión así como por otra parte

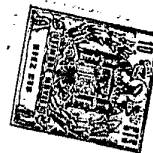
20.

la proporción de etileno que ha reaccionado son obligatoriamente mucho más elevados. Es de hacer notar igualmente que los resultados comparables obtenidos con los dos catalizadores que contienen magnesio no son tales porque el catalizador obtenido sobre una alúmina activa de 180 m<sup>2</sup>/g se

25.

ha empleado a una temperatura superior en 10°C a la que se ha empleado el catalizador obtenido sobre una alúmina activa de 350 m<sup>2</sup>/g, lo que muestra bien la obligación de emplear una alúmina suficientemente activa como soporte.

30.



- N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

5. das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 3 de Junio de 1.971, bajo el número 71.20051; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
10. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE OXICLORACION DE HIDROCARBUROS ETILENICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de oxiclорación de hidrocarburos etilénicos, y más particularmente del etileno, en lecho fluido o móvil, caracterizado porque comprende impregnar un soporte de alúmina activa con soluciones de cloruros de cobre y de magnesio o con compuestos de estos metales que pueden dar los cloruros en el transcurso de la oxiclорación, presentando dicho soporte de alúmina activa una superficie específica comprendida entre 180 y 380 m<sup>2</sup>/g, en una proporción tal que el

20. % en peso del cobre contenido en el catalizador esté comprendido entre 3 y 10 y que la relación expresada en átomos Mg/Cu esté comprendida entre 0,2 y 0,8, correspondiendo la cantidad de cobre al caso en que el cobre y el magnesio estén presentes en el catalizador en forma de cloruro cúprico y de cloruro de magnesio.

30.

403321

- 13 -



2.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de oxicloraación de hidrocarburos etilénicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAYO 1972

RHONE-PROGIL.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODET,  
p p Firmado: J. Suarez Diaz

*Jesús Suárez*